19

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 362 557
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89116159.8**

51

Int. Cl.⁵: **C09B 62/45 , D06P 1/384**

22

Anmeldetag: **01.09.89**

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

**Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

30

Priorität: **02.09.88 DE 3829781**

72

**Erfinder: Schläfer, Ludwig, Dr.
Königsberger Strasse 40
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Russ, Werner Hubert, Dr.
41 Cedar Pond
Warwick, RI 02886(US)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.04.90 Patentblatt 90/15

64

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

71

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

54

Wasserlösliche Azoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe.

57 Wasserlösliche Azoverbindungen, die faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzen und carbonamid- und/oder hydroxygruppenhaltige Materialien, wie Fasermaterialien, insbesondere Cellulosefasermaterialien, in kräftigen, echten, vorwiegend blaustichig roten bis orangen Tönen färben; sie entsprechen der allgemeinen Formel (1)

worin bedeuten:

M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall;

T ist eine kovalente Bindung oder eine Methylengruppe oder eine Aminogruppe -N(R)- mit R gleich Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen;

D ist eine Gruppe der Formel

EP 0 362 557 A1

in welchen

R¹ Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Nitro, Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Brom oder Carboxy ist,

R² Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Sulfo ist,

R³ Wasserstoff oder Sulfo ist,

k die Zahl Null oder 1 ist,

p die Zahl Null, 1 oder 2 ist und

M die obige Bedeutung hat;

m ist die Zahl Null, 1 oder 2;

W hat eine der Bedeutungen von T;

X ist Vinyl, β -Chlorethyl, β -Thiosulfatoethyl oder β -Sulfatoethyl;

Y ist Vinyl oder β -Chlorethyl;

die faserreaktive Benzoylaminogruppierung steht an den 8-Naphthol-Rest in 1- oder 2- oder 3-Stellung gebunden.

Wasserlösliche Azoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Aus der US-Patentschrift 4 473 498 sind einige Monoazoverbindungen bekannt, die zwei 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl-methyl)-benzoylamino-Gruppen besitzen. Die Farbstoffeigenschaften dieser Verbindungen erschienen jedoch noch verbesserungswürdig.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr neue faserreaktive Monoazoverbindungen gefunden, die der allgemeinen Formel (1)

entsprechen, in welcher bedeuten:

M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium und Lithium;

T ist eine direkte kovalente Bindung oder ist eine Methylengruppe oder ist eine bivalente Aminogruppe der Formel -N(R)-, in welcher R ein Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und insbesondere Methyl, bedeutet;

D ist eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel (2a), (2b) oder (2c)

in welchen

R¹ Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und insbesondere Methyl, Hydroxy oder Nitro oder bevorzugt Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethoxy und insbesondere Methoxy, Chlor, Brom oder Carboxy ist,

R² Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und insbesondere Methyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethoxy und insbesondere Methoxy, Chlor oder Sulfo ist,

R³ Wasserstoff oder Sulfo ist,

k für die Zahl Null oder 1 steht (wobei im Falle k gleich Null diese Gruppe ein Wasserstoffatom bedeutet),

p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und

M die obengenannte Bedeutung besitzt;

m ist die Zahl Null, 1 oder 2 (wobei im Falle m gleich Null diese Gruppe ein Wasserstoffatom bedeutet);

W hat eine der Bedeutungen von T;

X ist Vinyl, β -Chlorethyl, β -Thiosulfatoethyl oder β -Sulfatoethyl, bevorzugt Vinyl und insbesondere β -Sulfatoethyl;

Y ist Vinyl oder β -Chlorethyl, bevorzugt β -Chlorethyl;

die faserreaktive Benzoylamino-Gruppierung steht an den 8-Naphthol-Rest in 1-, 2- oder 3-Stellung gebun-

allgemeinen Formel (4)

in welcher M, m, W und Y die obengenannten Bedeutungen haben, kuppelt.

Die Überführung der Aminoverbindung der allgemeinen Formel (3) in deren Diazoniumsalz erfolgt in bekannter Weise der Diazotierung von aromatischen Aminoverbindungen, so beispielsweise in wäßrigem Medium mittels salpetriger Säure bei einer Temperatur zwischen -5°C und $+10^{\circ}\text{C}$ und einem pH-Wert von kleiner als 2,5. Die erfindungsgemäße Kupplungsreaktion des Diazoniumsalzes mit der Verbindung (4) erfolgt ebenfalls analog bekannten Verfahrensweisen der Umsetzung von Diazoniumverbindungen mit Kupplungskomponenten zu Azoverbindungen, wie beispielsweise in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert zwischen 3 und 8, bevorzugt zwischen 4 und 7, und bei einer Temperatur zwischen 5 und 35°C , bevorzugt zwischen 10 und 25°C .

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (3) sind zahlreich in der Literatur beschrieben. Verbindungen der allgemeinen Formel (3) sind beispielsweise:

4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 4-(β -Thiosulfatoethylsulfonyl)-anilin, 4-Vinylsulfonyl-anilin, 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl-methyl)-anilin, 3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-methyl-anilin, 3-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Methoxy-4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2,5-Dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2-Sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 2,5-Dichlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin, 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-aminonaphthalin, 5-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin, 6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin, 7-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin, 8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-aminonaphthalin, 5-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-2-aminonaphthalin, 6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-2-aminonaphthalin, 6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-8-sulfo-2-aminonaphthalin, 8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-2-aminonaphthalin, 3'-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-4-amino-benzanilid, 4-Amino-N'- β -[4'-(β '-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethyl-benzanilid und 4-Amino-N'- β -[2'-sulfo-4'-(β '-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethyl-benzanilid.

Die Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (4) sind ebenfalls aus der Literatur bekannt. Solche Verbindungen sind beispielsweise:

1-[3'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-3,6-disulfo-8-naphthol, 1-[4'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-3,6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-4,6-disulfo-8-naphthol, 1-[3'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-4,6-disulfo-8-naphthol, 2-[3' - oder 4'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-6-sulfo-8-naphthol, 3-[3' - oder 4'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-6-sulfo-8-naphthol, 3-[3' - oder 4'-(β -Chlorethylsulfonyl)]-benzoylamino-4,6-disulfo-8-naphthol, 2-[3' - oder 4'-(β -Chlorethylsulfonyl-methyl)]-benzoylamino-6-sulfo-8-naphthol, 3-[3' - oder 4'-(β -Chlorethylsulfonyl-methyl)]-benzoylamino-6-sulfo-8-naphthol, 3-[3' - oder 4'-(β -Chlorethylsulfonyl-methyl)]-benzoylamino-4,6-disulfo-8-naphthol, 2-[N-Methyl-N-(β -chlorethylsulfonyl)]-amino-6-sulfo-8-naphthol, 3-[N-Methyl-N-(β -chlorethylsulfonyl)]-amino-6-sulfo-8-naphthol, 2-[N-Ethyl-N-(β -chlorethylsulfonyl)]-amino-6-sulfo-8-naphthol, 2-[N-Methyl-N-(β -chlorethylsulfonyl)]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol und 3-[N-Methyl-N-(β -chlorethylsulfonyl)]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol.

Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den Syntheselösungen kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, so beispielsweise entweder durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise Sprühtrocknung, wobei dieser Reaktionslösung eine Puffersubstanz zugefügt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) - im nachfolgenden als Verbindungen (1) bezeichnet - haben faserreaktive Eigenschaften und besitzen wertvolle Farbstoffeigenschaften. Sie können deshalb zum Färben (einschließlich Bedrucken) von natürlichen, regenerierten oder synthetischen hydroxygruppenhaltigen und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächegebilden, wie Papier und Leder oder von Polyamid oder Polyurethan, insbesondere aber von solchen Materialien in Faserform, wie Cellulosefasermaterialien, Seide, Wolle und synthetische Polyamid- und Polyurethanfasern, verwendet werden. Auch können die bei der Synthese der Verbindungen (1) anfallenden

Lösungen, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die Verbindungen (1) lassen sich, gemäß der erfindungsgemäßen Anwendung, auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere faserreaktive, Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren, so beispielsweise, indem man die Verbindung (1) in gelöster Form auf das Substrat aufbringt oder sie darin einbringt und sie auf diesem oder in diesem, gegebenenfalls durch Hitzeeinwirkung und/oder gegebenenfalls durch Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels, fixiert. Solche Färbe- und Fixierweisen sind in der Literatur zahlreich beschrieben, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 3 025 572.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der Verbindungen (1) zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien bzw. Verfahren zu deren Anwendung auf diesen Substraten. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Garnen, Wickelkörpern und Geweben. Hierbei kann man analog bekannten Verfahrensweisen der Applikation und Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen vorgehen.

Die erfindungsgemäßen Monoazoverbindungen (1) zeichnen sich durch eine gute Wasserlöslichkeit und einen guten Farbaufbau aus. Ihr Fixiergrad ist sehr hoch, weswegen der nicht fixierte Anteil nur gering ist, so daß beim Fertigstellen der Färbungen und Drucke nur wenig von der angewendeten Verbindung (1) mit dem Spül- oder Waschwasser ins Abwasser gelangt. Nicht fixierte Anteile lassen sich gut auswaschen.

Erwähnenswert ist weiterhin ihre gute Stabilität in Druckpasten, Klotzflotten und Färbebädern. Ihre Färbungen und Drucke besitzen, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, gute Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten, wie beispielsweise gute Licht-, Wasch-, Chlorbadewasser-, Abgas-, Bügel-, Plissier-, Dekatier-, Trockenreinigungs-, Reib-, Säure-, Alkali- und Überfärbbeechtheiten, gute alkalische und saure Schweißechtheiten und eine hohe Säurelagerbeständigkeit. Die Drucke werden mit scharfen Konturen und einem klaren Weißfond erhalten; Drucke und Färbungen flecken auf beiliegendem Material nicht ab.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Die in diesen Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Die im sichtbaren Bereich angegebenen Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max}$ -Werte) wurden aus wäßriger Lösung der Alkalimetallsalze bestimmt. In den Tabellenbeispielen sind die $\lambda_{\max}$ -Werte bei der Farbtonangabe in Klammern gesetzt; die Wellenlängenangabe bezieht sich auf nm.

Beispiel 1

31,9 Teile 1-Amino-4,6-disulfo-8-naphthol werden in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 4 bis 5 und einer Temperatur von 15 bis 20 °C mit 35 Teilen 3-(β -Chloretethylsulfonyl)-benzoylchlorid umgesetzt. Die Lösung der so erhaltenen Kupplungskomponente wird in die salzsaure Suspension des auf üblichem Wege hergestellten Diazoniumsalzes von 28,1 Teilen 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 100 Teilen Wasser eingerührt; die Kupplungsreaktion erfolgt bei einem pH-Wert von 5 bis 6. Die gebildete Azoverbindung wird mit Natriumchlorid in einer Menge von 20 %, bezogen auf das Volumen der Lösung, ausgesalzen (zur Vervollständigung der Fällung wird der Ansatz noch einige Zeit bei einem pH-Wert von 4 gerührt), der Niederschlag abfiltriert, mit einer 20%igen wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Man erhält ein dunkelrotes, elektrolythaltiges Pulver des erfindungsgemäßen Natriumsalzes der Verbindung der Formel

15 die sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzt. Sie liefert nach den in der Technik üblichen Färbe- und Druckverfahren für faserreaktive Farbstoffe auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, farbstarke brillante rote Färbungen und Drucke von guten Echtheitseigenschaften, von denen insbesondere die Wasch- und Schweißechtheiten, die guten Lichtechtheiten im trockenen oder mit Trinkwasser oder einer Schweißlösung befeuchteten Zustand sowie die gute Säurelagerbeständigkeit (kein "acid fading", d.h. Färbungen und Drucke werden beim Lagern im sauerfeuchten Zustand, wie beispielsweise in einer Atmosphäre, die saure Dämpfe enthält, nicht angegriffen) hervorgehoben werden können. Die erfindungsgemäße Verbindung besitzt einen hohen Fixiergrad und guten Farbaufbau; die mit ihr erhältlichen Drucke zeigen einen klaren Weißfond.

25 Beispiel 2

23,9 Teile 3-Amino-6-sulfo-8-naphthol werden in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 4 bis 5 und einer Temperatur von etwa 20 °C innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 31,5 Teilen 4-N-Methyl-N-β-chlorethylsulfonyl-benzoylchlorid in 50 Teilen Aceton versetzt. Man rührt noch einige Zeit nach, gegebenenfalls unter Zugabe einer weiteren geringen Menge des Säurechlorids, bis die Umsetzung fast vollständig abgelaufen ist. Zu der so erhaltenen Lösung der Kupplungskomponente gibt man die saure wäßrige, auf üblichem Wege hergestellte Suspension des Diazoniumsalzes von 30,3 Teilen 6-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-2-aminonaphthalin. Die Kupplungsreaktion wird bei einem pH-Wert von 4 bis 5 und einer Temperatur von 15 bis 25 °C durchgeführt.

35 Die erhaltene erfindungsgemäße Azoverbindung wird bei einem pH-Wert von 4 durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt und isoliert. Man erhält ein rotes, Natriumchlorid-haltiges Pulver des Natriumsalzes der Verbindung der Formel

55 die sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzt und analog den Angaben von Beispiel 1 farbstarke brillante orange Färbungen und Drucke von guten Echtheitseigenschaften, wie guten Waschechtheiten, Schweißechtheiten, Trockenlicht- und Naßlichtechtheiten und einer guten Säurelagerbeständigkeit liefert. Hervorzuheben ist weiterhin der hohe Fixiergrad und der gute Farbaufbau; die mit der erfindungsgemäßen Verbindung erhältlichen Drucke zeigen einen klaren Weißfond.

Beispiel 3

Man bereitet die Lösung von 1-N-[4'-(β -Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol als Kupplungskomponente durch Umsetzung von 31,9 Teilen 1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol in neutraler Lösung mit 30 Teilen 4-(β -Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoylchlorid analog den Angaben des Beispiels 1, versetzt diese mit einer auf üblichem Wege hergestellten salzsauren Diazoniumsalzsuspension von 40 Teilen 4-Amino-3'-(β -chlorethylsulfonyl)-benzanilid in etwa 500 Teilen Wasser. Die Kupplungsreaktion wird bei einem pH-Wert zwischen 4 und 5 durchgeführt.

Die synthetisierte erfindungsgemäße Azoverbindung wird in üblicher Weise durch Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung isoliert. Man erhält ein dunkelrotes, elektrolythaltiges Pulver des Alkalimetallsalzes der Verbindung der Formel

25 die sehr faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzt und nach den in der Technik üblichen Färbe- und Druckverfahren farbstarke, blautichig rote Färbungen und Drucke auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere Cellulosefasermaterialien, liefert. Die Färbungen und Drucke zeichnen sich durch gute Echtheitseigenschaften aus, von denen die guten Waschechtheiten, Schweißechtheiten, Trockenlicht- und Naßlichtechtheiten und die gute Säurelagerbeständigkeit hervorgehoben werden können. Der Farbaufbau und der Fixiergrad der erfindungsgemäßen Verbindungen ist hoch; die Drucke zeigen einen klaren Weißfond.

Beispiel 4

Analog der Verfahrensweise des Beispiels 1 setzt man 2,5-Dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin als Diazokomponente und 1-N-[4'-(β -Chlorethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol als Kupplungskomponente in äquivalenter Menge um.

Die erfindungsgemäße Azoverbindung der Formel

55 wird in Form ihres Alkalimetallsalzes isoliert und zeigt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften. Mit ihr werden farbstarke, rotviolette Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten erhalten, wie beispielsweise gute Wasch-, Schweiß- und Lichtechtheiten sowie eine gute Säurelagerbeständigkeit. Die erfindungsgemäße Verbindung zeichnet sich weiterhin durch einen hohen Fixiergrad und einen guten Farbaufbau aus.

Beispiel 5

Eine Lösung von 89,3 Teilen der erfindungsgemäßen Azoverbindung von Beispiel 4 in 1000 Teilen Wasser wird bei einer Temperatur von etwa 20 ° C mittels konzentrierter wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11 bis 12 gestellt. Der Ansatz wird 5 Minuten bei 20 ° C weitergerührt und sodann mittels eines Gemisches aus konzentrierter wäßriger Salzsäure und Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 gestellt. Die so synthetisierte Vinylsulfonyl-Azoverbindung fällt nach kurzer Zeit aus; die Fällung wird durch Zugabe von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid vervollständigt. Der Niederschlag wird isoliert und unter reduziertem Druck getrocknet.

Man erhält ein blaurotes Pulver des Alkalimetallsalzes der Azoverbindung der Formel

mit einem nur geringen Elektrolytgehalt. Auch diese erfindungsgemäße Verbindung zeigt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefert insbesondere auf Cellulosefasermaterialien blautichig rote Färbungen mit gleich guten Echtheitseigenschaften, wie für die Färbungen der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiels 4 beschrieben.

Beispiele 6 bis 74

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfindungsgemäße Monoazoverbindungen mit Hilfe der Komponenten entsprechend der allgemeinen Formel (1) beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise einem der obigen Ausführungsbeispiele, mittels der aus dem jeweiligen Tabellenbeispiel ersichtlichen Komponenten herstellen. Sie besitzen faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefern insbesondere auf Cellulosefasermaterialien nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden farbstarke echte Färbungen und Drucke in den in dem jeweiligen Tabellenbeispiel für Färbungen auf Baumwolle angegebenen Farbtönen.

Bsp.	Rest X-SO ₂ -T-D-	Komponente entsprechend Formel (4)	Farbton
6	3-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	1-N-[3'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rot (500)
7	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	blautichig rot (515)
8	2-Methoxy-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rotstichig violett (520)
9	2-Methoxy-5-methyl-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rotstichig violett (525)
10	2,5-Dimethoxy-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	violett (531)
11	2-Brom-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	blautichig rot (502)
12	2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	blautichig rot
13	2-Sulfo-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rot (500)
14	2-Chlor-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rot
15	2,5-Dichlor-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rot
16	2-Carboxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	blautichig rot
17	4-Methoxy-3-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	blautichig rot (507)

Bsp.	Rest X-SO ₂ -T-D-	Komponente entsprechend Formel (4)	Farbton
18	2-Methoxy-5-chlor-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rotstichig violett (511)
19	2,4-Dimethoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rotstichig violett
20	4-Chlor-3-(β -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	blautichig rot
21	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-1-yl	dito	violett (552)
22	5-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett
23	6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett
24	7-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett
25	8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett (545)
26	6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl	dito	blautichig rot (534)
27	8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett (542)
28	6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-8-sulfo-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett (540)
29	5-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Bsp.	Rest X-SO ₂ -T-D-	Komponente entsprechend Formel (4)	Farbton
30	6-Vinylsulfonyl-1-sulfo-naphth-2-yl	dito	blaustichig rot (538)
31	8-Vinylsulfonyl-6-sulfo-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett (540)
32	6-Vinylsulfonyl-8-sulfo-naphth-2-yl	dito	rotstichig violett
33	5-Vinylsulfonyl-1-sulfo-naphth-2-yl	dito	blaustichig rot (535)
34	4-Vinylsulfonyl-2-sulfo-phenyl	dito	blaustichig rot (495)
35	5-Vinylsulfonyl-2-sulfo-phenyl	dito	rot (492)
36	4-{N-[3'-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-amidocarbonyl}-phenyl	dito	rot (498)
37	4-{N-β-[4'-(β'-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethylamidocarbonyl}-phenyl	dito	blaustichig rot
38	4-{N-β-[3'-Sulfo-4'-(β'-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethylamidocarbonyl}-phenyl	dito	blaustichig rot
39	6-Vinylsulfonyl-1-sulfo-naphth-2-yl	1-{4'-[N'-Methyl-N'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rot (540)

Bsp.	Rest X-SO ₂ -T-D-	Komponente entsprechend Formel (4)	Farbton
40	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	1-N-[3'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot (502)
41	dito	1-N-[4'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot (500)
42	dito	1-[4'-(N'-Methyl-N'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl)]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot
43	dito	1-[3'-(N'-Ethyl-N'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl)]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot
44	dito	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot
45	dito	1-[3'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot (490)
46	dito	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot
47	dito	1-[4'-(N'-Methyl-N'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl)]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot (492)
48	dito	1-[3'-(N'-Ethyl-N'-(β-chlorethylsulfonyl)-benzoyl)]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot
49	4-Vinylsulfonyl-phenyl	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot (495)
50	dito	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rot
51	dito	3-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	orange

Bsp.	Rest X-SO ₂ -T-D-	Komponente entsprechend Formel (4)	Formel
52	4-Vinylsulfonyl-phenyl	2-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rot
53	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	3-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-6-sulfo-8-naphthol	orange (480)
54	dito	2-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-6-sulfo-8-naphthol	orange (482)
55	2-Methoxy-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot
56	dito	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot
57	dito	2-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rot (510)
58	dito	3-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	orange
59	2,5-Dimethoxy-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rot
60	dito	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	violett (532)
61	dito	1-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rotstichig violett
62	dito	2-[4'-(β-Chlorethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rotstichig violett (530)
63	6-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl	dito	blaustichig rot

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Bsp.	Rest X-SO ₂ -T-D-	Komponente entsprechend Formel (4)	Farbton
64	dito	3-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot (540)
65	dito	1-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rotstichig violett (506)
66	dito	1-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot
67	dito	3-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-6-sulfo-8-naphthol	orange
68	dito	2-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-6-sulfo-8-naphthol	rot
69	6-Vinylsulfonyl-1-sulfo-naphth-2-yl	1-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot (538)
70	dito	1-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot (508)
71	dito	1-{4'-[N'-Methyl-N'-(β-chloretethylsulfonyl)]-benzoyl}-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	rot (510)
72	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	1-[4'-(β-Chloretethylsulfonyl-methyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot
73	dito	1-[3'-(β-Chloretethylsulfonyl)-benzoyl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot
74	6-Vinylsulfonyl-1-sulfo-naphth-2-yl	1-{4'-[N'-Methyl-N'-(β-chloretethylsulfonyl)]-benzoyl}-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blaustichig rot

55

Ansprüche

1. Eine wasserlösliche Azoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1)

5

10

in welcher bedeuten:

M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall;

T ist eine direkte kovalente Bindung oder ist eine Methylengruppe oder ist eine bivalente Aminogruppe der Formel -N(R)-, in welcher R ein Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet;

D ist eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel (2a), (2b) oder (2c)

15

20

25

30

in welchen

35

R¹ Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Nitro, Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Brom oder Carboxy ist,

R² Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Sulfo ist,

R³ Wasserstoff oder Sulfo ist,

k für die Zahl Null oder 1 steht (wobei im Falle k gleich Null diese Gruppe ein Wasserstoffatom bedeutet),

p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und

40

M die obengenannte Bedeutung besitzt;

m ist die Zahl Null, 1 oder 2 (wobei im Falle m gleich Null diese Gruppe ein Wasserstoffatom bedeutet);

W hat eine der Bedeutungen von T;

X ist Vinyl, β-Chlorethyl, β-Thiosulfatoethyl oder β-Sulfatoethyl, bevorzugt Vinyl oder β-Sulfatoethyl;

Y ist Vinyl oder β-Chlorethyl;

45

die faserreaktive Benzoylaminogruppierung steht an den 8-Naphthol-Rest in 1-, 2- oder 3-Stellung gebunden;

die einzelnen Formelglieder können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

50

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D einen Rest der allgemeinen Formel (2)

55

ist, in welcher R¹ Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Carboxy bedeutet und R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D ein Naphthylenrest ist, der durch eine Sulfogruppe substituiert sein kann.

5 4. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X für die β -Sulfatoethyl-Gruppe steht.

5. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die β -Chlorethyl-Gruppe steht.

6. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß W die Methylengruppe bedeutet.

7. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß W die bivalente (N-Methyl)-amino-Gruppe bedeutet.

8. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß T eine direkte kovalente Bindung bedeutet.

9. Verbindung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y den β -Chlorethyl-Rest darstellt.

10. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (1a)

25

in welcher die Benzoylaminogruppierung in 1- oder 2-Stellung, bevorzugt in 1-Stellung, an den 8-Naphtholrest gebunden ist und M, X, D und W eine der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen oder eine der in den Ansprüchen 2, 3, 4, 6 und 7 genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

11. Verbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß W die Methylengruppe bedeutet.

30 12. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (1b)

in welcher X, D, M und W die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben oder eine der in den Ansprüchen 2, 3, 4, 6 und 7 genannten bevorzugten Bedeutungen besitzen und die Benzoylaminogruppierung in 2- oder 3-Stellung der 8-Naphthol-Komponente gebunden ist.

45 13. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzoylaminogruppierung in 3-Stellung an den 8-Naphthol-Rest gebunden ist, m für die Zahl 1 steht und diese Gruppe -SO₃M in 4-Stellung an den 8-Naphthol-Rest gebunden ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer Azoverbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man ein Diazoniumsalz einer aromatischen Aminoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (3)

in welcher X, T und D die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (4)

55

10 in welcher M, m, W und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, kuppelt.

15 15. Verwendung einer Verbindung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.

16. Verfahren zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, bei welchem man einen Farbstoff auf das Material aufbringt und ihn mittels Wärme und/oder mittels eines säurebindenden Mittels fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Verbindung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 einsetzt.

20 Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Azoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1)

in welcher bedeuten:

35 M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall;

T ist eine direkte kovalente Bindung oder ist eine Methylengruppe oder ist eine bivalente Aminogruppe der Formel -N(R)-, in welcher R ein Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet;

D ist eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel (2a), (2b) oder (2c)

55 in welchen

R¹ Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Nitro, Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Brom oder Carboxy ist,

R² Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Sulfo ist,

R³ Wasserstoff oder Sulfo ist,

k für die Zahl Null oder 1 steht (wobei im Falle k gleich Null diese Gruppe ein Wasserstoffatom bedeutet),

p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und

5 M die obengenannte Bedeutung besitzt;

m ist die Zahl Null, 1 oder 2 (wobei im Falle m gleich Null diese Gruppe ein Wasserstoffatom bedeutet);

W hat eine der Bedeutungen von T;

X ist Vinyl, β -Chlorethyl, β -Thiosulfatoethyl oder β -Sulfatoethyl, bevorzugt Vinyl oder β -Sulfatoethyl;

Y ist Vinyl oder β -Chlorethyl;

10 die faserreaktive Benzoylaminogruppierung steht an den 8-Naphthol-Rest in 1-, 2- oder 3-Stellung gebunden;

die einzelnen Formelglieder können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen;

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Diazoniumsalz einer aromatischen Aminoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (3)

in welcher X, T und D die oben genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (4)

20

25

in welcher M, m, W und Y die oben genannten Bedeutungen haben, kuppelt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D einen Rest der allgemeinen Formel (2)

35

40

ist, in welcher R¹ Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom oder Carboxy bedeutet und R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D ein Naphthylrest ist, der durch eine Sulfogruppe substituiert sein kann.

45 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X für die β -Sulfatoethyl-Gruppe steht.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die β -Chlorethyl-Gruppe steht.

50 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß W die Methylengruppe bedeutet.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß W die bivalente (N-Methyl)-amino-Gruppe bedeutet.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß T eine direkte kovalente Bindung bedeutet.

55 9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y den β -Chlorethyl-Rest darstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1a)

5

10

ist, in welcher die Benzoylaminogruppierung in 1- oder 2-Stellung, bevorzugt in 1-Stellung, an den 8-Naphtholrest gebunden ist und M, X, D und W eine der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen oder eine der in den Ansprüchen 2, 3, 4, 6 und 7 genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß W die Methylengruppe bedeutet.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1b)

15

20

25

ist, in welcher X, D, M und W die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben oder eine der in den Ansprüchen 2, 3, 4, 6 und 7 genannten bevorzugten Bedeutungen besitzen und die Benzoylaminogruppierung in 2- oder 3-Stellung der 8-Naphthol-Komponente gebunden ist.

30

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzoylaminogruppierung in 3-Stellung an den 8-Naphthol-Rest gebunden ist, m für die Zahl 1 steht und diese Gruppe -SO₃M in 4-Stellung an den 8-Naphthol-Rest gebunden ist.

14. Verwendung einer Verbindung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.

35

15. Verfahren zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, bei welchem man einen Farbstoff auf das Material aufbringt und ihn mittels Wärme und/oder mittels eines säurebindenden Mittels fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Verbindung von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 einsetzt.

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CH-A- 471 877 (HOECHST) * Spalte 15, Farbstoff 20; Spalte 17, Farbstoff 24 * ---	1,2,7, 14-16	C 09 B 62/45 D 06 P 1/384
A	EP-A-0 126 026 (CIBA-GEIGY) * Seite 22, Absätze 2,3 * ---	1,2,4, 14-16	
A	EP-A-0 265 857 (HOECHST CELANESE) * Ansprüche * -----	1-5,8, 14-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-12-1989	Prüfer GINESTET M.E.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			